Ueber das

Produkt der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigester.

Synthese von Hexamethylen Derivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

von

Paul C. Freer
aus Chicago U. S. A.

München, 1887.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber das

Produkt der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigester.

Synthese von Hexamethylen Derivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

von

Paul C. Freer

aus Chicago U. S. A.

München, 1887.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn

Ueber das

Product der Einwirkung von Aethylen-bromid auf Natracetessigester.

Synthese von Hexamethylen Derivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

von

Paul C. Freer

München 1897.

MEINER THEUREN

MUTTER

IN VEREHRUNG GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548316_0145

Es sei mir an dieser Stelle erlaubt Herrn Privatdozenten Dr. W. H. Perkin jr., unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. von Baeyer für die stets rege Theilnahme, die er für dieselbe gezeigt hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Mit Ausnahme von den sechsgliederigen sind nur wenig geschlossene Kohlenstoffketten bekannt. Das niedrigste Glied der möglichen Reihe, welches drei Kohlenstoffatome enthält, ist zwar schon im Jahre 1882 von Freund[1]) durch Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid erhalten worden, aber zwischen diesem und Hexamethylen besteht eine unausgefüllte Lücke.

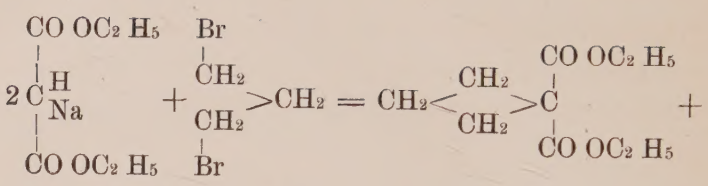
Die zwei nächsten Glieder, nämlich das Tetramethylen und das Pentamethylen könnten zwar wahrscheinlich aus dem Tetra- resp. Pentamethylenbromid nach der Freund'schen Methode dargestellt werden. Indessen ist es bis jetzt nicht gelungen, diese Bromide, wenigstens in Quantitäten, welche für einen solchen Versuch ausreichend wären, darzustellen.

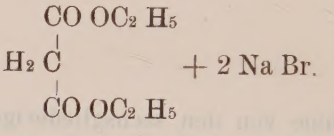
Derivate des Tri- und Tetramethylens lassen sich, ohne Hilfe dieser Bromide nach einer anderen Methode, nämlich durch Behandlung der Natriumverbindung des Malonsäureesters mit Aethylen- resp. Trimethylenbromid nach folgender Gleichung erhalten[2]):

$$2\,CH(CO\,OC_2H_5)_2Na + Br\,CH_2\,CH_2\,Br = CH_2(CH(CO\,OC_2H_5)_2)_2 + H_2C(CO\,OC_2H_5)_2 + 2\,NaBr.$$

[1]) Monatsh. Chem. 1882. 625.

[2]) Journ Chem. Soc. XLVII 845.

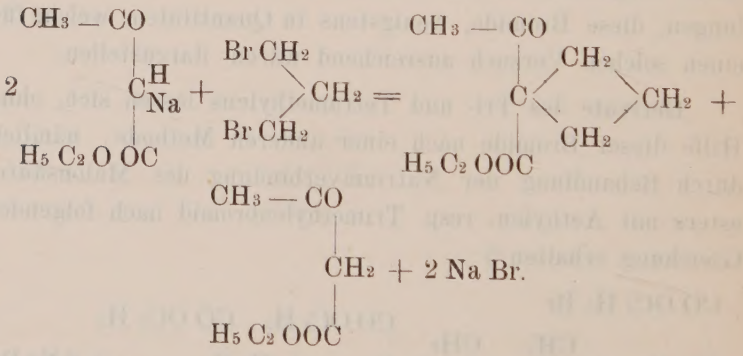




Ersetzt man jetzt in den obigen Gleichungen, den Malonsäureester durch den Acetessigester, so sollte man, der Analogie nach, auch Derivate des Trimethylens resp. Tetramethylens erhalten.

Behandelt man die Natriumverbindung des Acetessigesters mit Trimethylenbromid, so erhält man leicht ein bei 223° siedendes Oel, welches zuerst für den Acetyltetramethylencarbonsäureester gehalten wurde.

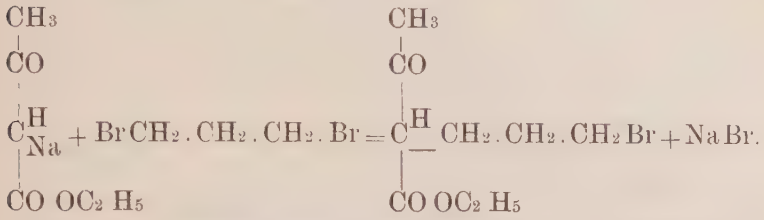
Ein solcher Körper wäre nach folgender Gleichung entstanden:



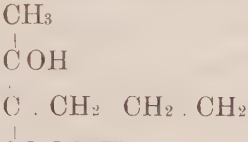
Die eingehende Untersuchung dieses Oeles hat indessen gezeigt, dass hier weder seinen chemischen noch physikalischen Eigenschaften nach, ein Tetramethylenderivat vorliegt, sondern dass vielmehr die Reaktion folgendermassen verläuft.

Zuerst tritt ein Molekül Natracetessigester und ein Mol.

Trimethylenbromid zusammen, unter Ausscheidung von NaBr und Bildung des ω Brompropylacetessigesters. (Ein Körper, welcher später von Lipp isolirt worden ist.)



Bei der zweiten Phase der Reaktion tritt Umlagerung ein, es entsteht als zweites Produkt die labile Verbindung



und diese spaltet, durch den Einfluss eines zweiten Moleküls Natracetessigester nochmals NaBr ab unter Regeneration von einem Molekül Acetessigester und Bildung eines eigenthümlichen Körpers $C_9 H_{14} O_3$.

Die Constitution dieser Verbindung, welche den Namen Methyldehydrohexoncarbonsäureester erhalten hat, wird durch folgende Zersetzungen bewiesen.

Kocht man die aus dem Ester $C_9 H_{14} O_3$ durch Verseifung erhaltene Säure $C_7 H_{10} O_3$ mit Wasser, so tritt Spaltung in Kohlensäure und den vom Lipp zuerst dargestellten Acetobutylalcohol ein[1]).

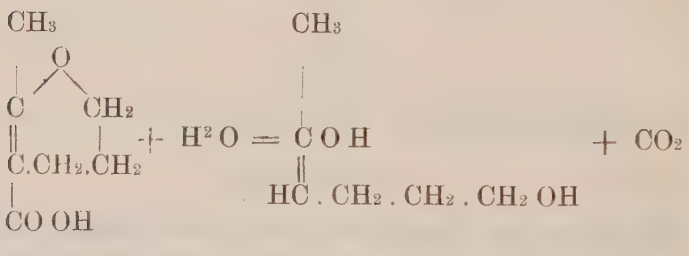
Diese Zersetzung kann bei Annahme der vorgeschlagenen Formel leicht erklärt werden.

Zuerst findet unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Kohlensäure, Sprengung des sauerstoffhaltigen Ringes statt,

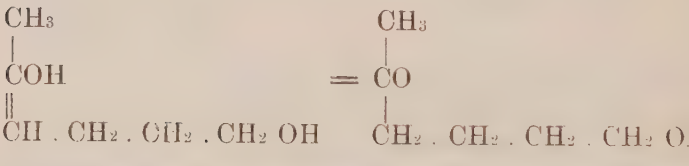
[1]) Lipp Ber. d. D. Chem. Gesell. 18, 3275.

und es entsteht die labile Form des Acetobutyl Alcohols, welche sich dann sofort in diesen Körper selbst umlagert.

I.



II.

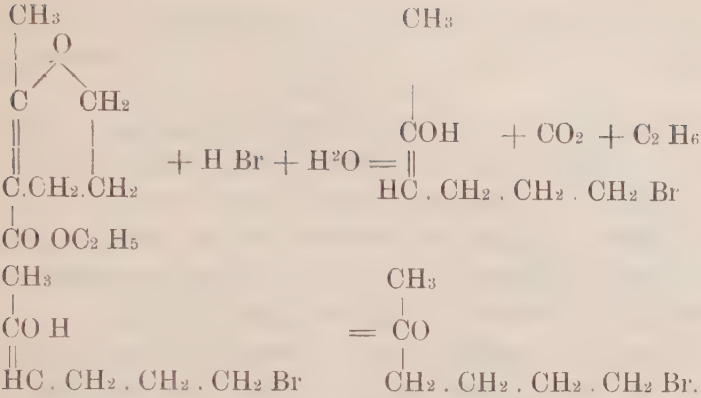


Dadurch ist aber bewiesen, dass die Säure $C_7\ H_{10}\ O_3$ nichts ander als eine Carbonsäure des Anhydrids des Acetobutylalcohols ist.

Ein weiterer Beweis für diese Constitution ist ferner das Verhalten des Esters $C_9\ H_{14}\ O_3$ gegen Bromwasserstoffsäure.

Dieser Körper löst sich in concentrirter Bromwasserstoffsäure sofort klar auf. Lässt man das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so tritt nach kurzer Zeit eine regelmässige Entwicklung von Kohlensäure ein, und es entsteht ein bromhaltiges Oel von der Formel $C_6\ H_{11}\ Br\ O$, welches mit dem von Lipp dargestellten ω Brombutylketon identisch ist.

Bei der Bildung dieses Bromids wird unter Aufnahme von Bromwasserstoff und darauf folgende Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure der sauerstoffhaltige Ring des Esters einfach gesprengt nach der Gleichung;



Durch diese Thatsachen ist bewiesen, dass die Reaktion bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumacetessigester nicht, wie früher angenommen wurde, analog wie auf Natriummalonsäureester, unter Bildung von Trimethylen Derivaten verläuft.

Der Acetessigester verhält sich vielmehr bei dieser Synthese durchaus wie ein hydroxylhaltiger Körper — ein Verhalten, welches er auch vielfach bei anderen Reaktionen zeigt, wie z. B. gerade bei den in der letzten Zeit von Knorr entdeckten Synthesen von Chinolin und Pyrrazol Derivaten. In anderen Fällen aber zeigt der Acetessigester die Eigenschaften eines Ketons.

Es scheint daher, je nach den darauf angewendeten Reagenzen der Acetessigester in zwei Modificationen aufzutreten im Stande zu sein, indem er sich oft wie ein tertiärer Alcohol, oft wie ein Keton verhält, und es wird wohl nicht leicht auf chemischen Wege zu entscheiden sein, welche Formel des Acetessigesters man als die wahre, welche als die Pseudo zu betrachten habe. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie beim Isatin, Carbostyril, Phloroglucin und 1, 3, 5 Trioxypyridin[1]).

Bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigester entsteht ein Körper, welchen man früher als Acetyltrimethylencarbonsäureester betrachtet hat.

[1]) Stokes und v. Pechmann. Ber. d. D. chem. Gesellsch. 19, 2694.

$$CH_3 - CO - C - CO\,OC_2\,H_5$$

$$CH_2 - CH_2$$

Diese Formel war aber durch die oben auseinandergesetzten Erfahrungen in Zweifel gestellt, und schien es daher geboten, die Zusammensetzung dieses Körpers strenger zu beweisen. Verläuft die Reaktion wie bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigester, so müsste ein α Methyl β' Carboxydihydrofurfuran entstehen.

Um nun womöglich diesen Beweis auf physikalischem Wege zu bringen, hatte Dr. W. H. Perkin sen. die Güte die magnetische Molekular Rotation dieses Körpers, so wie er es bereits bei dem Trimethylendicarbonsäureester und bei dem Methyldehydrohexoncarbonsäureester gethan hat, zu untersuchen.[1])

Er theilt folgendes mit

$$d\ \frac{9^0}{9^0} = 1.05691$$

$$d\ \frac{15^0}{15^0} = 1.05174$$

$$d\ \frac{20^0}{20^0} = 1.04810$$

$$d\ \frac{25^0}{25^0} = 1.04390$$

t.	Spec. Rotation.	Mol. Rotation.
19.7	1.0245	8.471
19.7	1.0175	8.471
19.4	1.0221	8.451
19.4	1.0189	8.425
19.4	1.0201	8.433
18.0	1.0219	8.439
18.0	1.0165	8.395
17.6	1.0233	8.448
17.6	1.0203	8.423
18.7 Mittel.	1.0205	8.436

[1]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. XIX, 1049, 1244.

Die Ergebnisse der weiteren optischen Untersuchungen welche Dr. Gladstone die Güte hatte auszuführen sind folgende

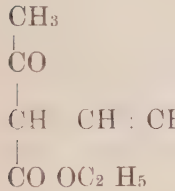
Specifisches Gewicht t = 25.2 = 1.0425

Lichtberechnungsvermögen für A = 1.4383
D 1.4441
H = 1.4629

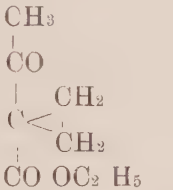
		Gef.	Ber.
Berechniss äquivalent	A =	65.59	64. 6
Dispersions äquivalent	H-A =	3.68	2.92

Zwischen den drei Constitutionsformeln, welche seiner Entstehung nach der Körper haben könnte

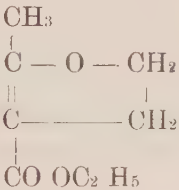
I.



II.



III.



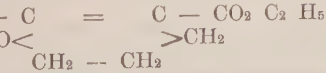
kann man mit Hilfe der magnetischen Rotation unterscheiden.

Formel I wäre ein Vinylacetessigester. Formel II wäre ein Acetyltrimethylencarbonsäureester, während Formel III einen sauerstoffhaltigen Ring enthält.

Die berechnete Molekularrotation für Vinylacetessigester (d. h. Allylacetessigester — CH_2) = 9.360, die eines Körpers von der Formel III ist 9.100. [1])

Der Ester $C_8 H_{12} O_3$ kann daher seinen physikalischen Eigenschaften nach zu beurtheilen, weder ein Vinyl Derivat sein, noch einen sauerstoffhaltigen Ring enthalten, und wäre demnach ein Acetyltrimethylencarbonsäureester, mit einer, dem Trimethylendicarbonsäureester

[1]) Die Molekular-Rotation eines solchen Körpers kann man sehr annähernd berechnen, wenn man von der Formel



(Mol. Rotation 10.623) den Werth der — CH_2 Gruppe = 1.023 abzieht.

$CO\,OC_2\,H_5—C—COOC_2\,H_5$ ganz analoge Constitution,

$CH_2 \quad —CH_2$

d. h. die Gruppe $CH_2 — CH_2$ enthalten.

C

Zieht man von der Molekular-Rotation des Trimethylendicarbonsäureester (9.166) den Werth zweier Carbäthoxylgruppen ab (6 26) so erhält man als Mol. Rotation der Gruppe $CH_2 — CH_2$ die Zahl 2.906 [1]).

C

Zieht man jetzt in derselben Weise von der Molekular-Rotation des Esters $C_8\,H_{12}\,O_3$ den Werth einer Acetyl und einer Carbäthoxylgruppe (etwa 5.38) ab, so ergiebt sich als Molekular-Rotation der Gruppe $CH_2—CH_2$ die Zahl 3.056.

C

Es wäre also, nach dieser Methode zu beurtheilen klar, dass beide Ester die gleiche Gruppe. $CH_2—CH_2$ enthalten.

C

und daher beide Trimethylenderivate sein müssten.

Zum gleichen Resultate kommt man, wenn man von dem Werthe der beiden Ester $CH_3—CO—C—CO_2\,C_2\,H_5$

$CH_2 \quad CH_2$

und $CO_2\,C_2\,H_5—C—CO_2\,C_2\,H_5$ den Werth des Acetessigesters

$CH_2—CH_2$

$(— H_2)$ resp. des Malonsäuresters $(— H_2)$ abzieht.

[1]) Für eine vollständige Zusammensetzung der Molekular-Rotations-Vermögen der Alcoholaether und Säureester der Fettreihe, siehe Dr. Perkin sen. Journ. chem. Soc. XLV, 421.

Man erhält dann als Werth der Gruppe $CH_2 - CH_2$ die Zahlen 2.443 resp. 2.264.

Aehnliche Schlussfolgerungen lassen sich, wenn auch nicht mit solcher Schärfe aus den Messungen des Herrn Dr. Gladstone ableiten.

Die Untersuchungen, welche oben erwähnt wurden, führen daher zu einer anderen Formel, als diejenigen, welche mit dem Produkt der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigester angestellt wurden, denn bei dem Methyldehydrohexoncarbonsäureester lässt die Molecular-Rotation mit gleicher Entschiedenheit auf einen sauerstoffhaltigen Ring schliessen.

Experimenteller Theil.

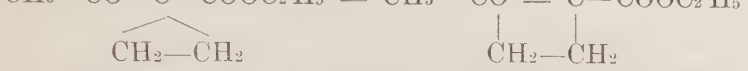
Da nun die physikalischen Eigenschaften die Trimethylen Formel im hohen Grade wahrscheinlich gemacht hatten, so schien es höchst wichtig, diese Ergebnisse auf chemischem Wege festzustellen.

Wie schon von Perkin Jr.[1]) erwähnt wurde, verbindet sich der Ester $C_8H_{12}O_3$ leicht mit Phenylhydrazin, unter Wasseraustritt und Bildung eines dicken Oeles, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Ich habe beobachtet, dass bei der Behandlung des Produktes der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigester, in der Kälte, mit einem Ueberschuss von alcoholischem Kali ein Theil unverseift bleibt, welcher nach Zusatz von Wasser, Ausschütteln mit Aether und wiederholtem Auswaschen mit Wasser, einen höheren Siedepunkt (208°) besitzt. Leider war die Menge desselben zu gering, um die Molekular-Rotation daraus bestimmen zu lassen. Ehe man nun ein endgültiges Urtheil über die Constitution des ersten Produktes der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigester fällen kann, muss festgestellt werden, ob dieses bei 208° siedende Oel, mit dem ursprünglichen bei 197° siedenden Körper isomer ist. Wenn dieses nun wirklich der Fall

[1]) Journ. chem. Soc. XLVII, 845.

ist, müsste man annehmen, dass bei der Behandlung des ersten Produktes mit alcoholischem Kali, Umlagerung von einem Trimethylen in einen sauerstoffhaltigen Ring stattgefunden hat.



Dass die durch Verseifung mit alcoholischem Kali gewonnene Säure einen Kohlenstoffsauerstoffring enthält, wurde, wie später gezeigt werden wird, unzweifelhaft festgestellt; es muss also der ursprüngliche Ester entweder einen solchen enthalten, oder sich bei der Verseifung in einen Körper, welcher einen Kohlenstoffsauerstoffring enthält, umlagern.

Einwirkung von Oxydations-Mittel auf den Ester $C_8H_{12}O_3$.

a) Jod in alkalischer Lösung.

Obwohl sich der Ester nicht in kohlensaurem Alkali löst, so wird er doch bei Gegenwart desselben von Jod mit der grössten Leichtigkeit angegriffen.

Ein Gramm des Esters wurde mit einem Ueberschuss von Soda-Lösung versetzt, und allmählich etwas weniger als die berechnete Menge Jod eingetragen. Nach vollständigem Zusatz von Jod und Verschwinden der Farbe, wurde etwa unveränderter Ester durch einmaliges Schütteln mit Aether entfernt. Der Rückstand wurde filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Es wurden neben Jodoform grössere Mengen von Oxalsäure nachgewiesen. Der Ester war also folglich vollständig zerstört.

b) Einwirkung von Kaliumpermanganat.

Ein Gramm des Esters wurde mit einem Ueberschuss von Sodalösung versetzt und allmählich unter beständigem Schütteln die berechnete Menge Kaliumpermanganat in Wasser

gelöst, zugesetzt. Die Farbe des Permanganats verschwindet anfangs sofort, erst gegen Ende der Reaktion bleibt die Mischung einige Zeit violett. Nach vollständigem Zusatz von Chamaeleonlösung wurde von Braunstein abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether extrahirt. Die äetherische Lösung wurde über $Ca\,Cl_2$ getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand um etwa unveränderten Ester zu verseifen, einige Zeit mit alcoholischem Kali gekocht. Das so gebildete Kalisalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether extrahirt. Nach Abdestillirung des Aethers hinterbleibt eine braune, schmierige Masse, welche wiederholt mit Wasser geschüttelt wurde. In der wässerigen Lösung zeigte sich nichts als Essigsäure, es war keine Trimethylendicarbonsäure gebildet.

Wenn der vorliegende Körper wirklich Acetyltrimethylencarbonsäureester wäre, so müsste er einen tertiären Kohlenstoffatom, benachbart zur Carbonylgruppe $\overset{|}{\underset{|}{C}}O$ enthalten. Darum wäre zu erwarten, dass bei der Oxydation eines solchen Körpers die Carbonylgruppe mit dem tertiären Kohlenstoffatom gebunden bleiben würde. Es müsste also Trimethylendicarbonsäure entstehen. Das Auftreten von Essigsäure wäre nun ein Beweis, dass hier die Gruppe $\overset{|}{\underset{|}{C}}O$ nicht an einem tertiären Kohlenstoffatom gebunden ist.

c) Oxydation mittelst Cr_2O_3.

Zunächst wurde versucht, diesen Aether in saurer Lösung zu oxydiren. Auch hier tritt leicht Oxydation ein, aber wie in den vorhergehenden Fällen wurde keine Trimethylendicarbonsäure gebildet. Wenn man nur mit der zur Oxydation der CH_3 Gruppe genügenden Menge Chromsäure operirt,

wird ein Theil des Esters vollständig verbrannt, während das Uebrige unverändert bleibt.

Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf den Ester $C_8H_{12}O_3$.

Fünfzig Gramm von dem Ester wurden in Chloroform gelöst, und unter beständigem Abkühlen mittelst Eiswassers allmählich 67 Gramm von Phosphorpentachlorid eingetragen. Das so gebildete Produkt wurde über Nacht stehen gelassen, und dann in Eiswasser gegossen. Nachdem der gebildete $POCl_3$ vollständig zersetzt war, wurde mit Sodalösung versetzt, und dann mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über $CaCl_2$ wurde von Aether und Chloroform abdestillirt und der Rückstand unter 150 m m Druck fraktionirt. Der Theil, welcher zwischen 160° und 190° überging, wurde mehrmals fraktionirt. Schliesslich ging alles zwischen 171° und 173° bei 150 m m Druck über.

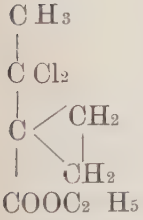
Der mittlere Theil dieser Fraktion wurde nach dem Stehen über Aetzkali im Vacuum analysirt.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2Cl_2$		Gefunden:
Cl	33. 33. pCt.	2 8. 90 pCt.

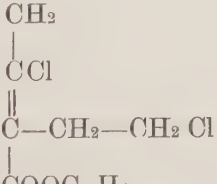
Trotz wiederholten Versuchen ist es nie gelungen, besser stimmende Zahlen bei der Analyse zu bekommen.

Das so entstandene Produkt könnte zwei Formeln besitzen:

I.



II.



In dem letzteren Falle müsste man bei der Reduktion Diaethylessigsäure bekommen.

Von Zink und Salzsäure wurde der Körper nicht angegriffen.

Bei dem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 200°, zeigte sich bei dem Eröffnen ein starker Druck. Das Reaktionsprodukt wurde mit Na_2CO_3 alkalisch gemacht, und etwas dabei entstandenes Jodäthyl mit Dampf übergetrieben. Der Rückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt, um fremde Beimengungen zu entfernen, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und mehrere Male mit Aether extrahirt. Die aetherische Lösung wurde eingedampft, wobei ein schwach gelblich gefärbtes Oel zurückblieb, welches bei der ersten Fraktion vollständig zwischen 180° und 200° überging. Bei wiederholtem Fraktioniren erhielt ich das Ganze als ein farbloses Oel, vom constanten Siedepunkt bei 190°. Es war also Diäthylessigsäure entstanden.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf den Ester $C_8H_{12}O_3$.

Der Ester verbindet sich sehr leicht mit Bromwasserstoffsäure, unter Wärmeentwicklung und Bildung von ω Bromäthylacetessigester, nach der Gleichung:

$$C_8H_{12}O_3 + HBr = C_8H_{13}O_3Br.$$

Um den Bromäthylacetessigester darzustellen, löst man den reinen Ester $C_8H_{12}O_3$ unter starker Abkühlung in der dreifachen Menge concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.85) auf, lässt dann etwa zehn Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen, und giesst in Eiswasser.

Der Bromäthylacetessigester scheidet sich sofort als schweres Oel ab, welches durch Extrahiren mit Aether von der wässerigen Flüssigkeit getrennt werden kann. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt der nahezu reine Körper als schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel, welches für

die Analyse, behufs Entfernung von Spuren von Bromwasserstoffsäure über festem Kali im Vacuum einige Zeit stehen gelassen wurde.

Eine Brombestimmung gab folgende Zahlen, welche mit der Formel $C_8 H_{13} Br. O_3$ nur annähernd übereinstimmen.

Berechnet für $C_8 H_{13} Br O_3$.	Gefunden:
Br. 33.47	32.89 pCt.

Der Bromäthylacetessigester ist ein campherähnlich riechendes Oel, welches nicht destillirbar ist. Bei dem Stehen an der Luft färbt es sich nach und nach dunkel, unter schwacher Bromwasserstoffsäureentwicklung. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht ein bromfreies, bei 195° siedendes Oel, welches alle Eigenschaften des Aethylacetessigesters besitzt. Bei dem Erhitzen mit alcoholischem Kali wird der Bromäthylacetessigester leicht zersetzt, unter Bildung von schwer fassbaren Produkten. Bessere Resultate wurden bei der Verseifung mit Salzsäure erhalten, wobei unter Abspaltung von Kohlensäure der Acetopropylalcohol entsteht.

$$CH_3 . CO . \begin{matrix} CH . CH_2 . CH_2 . Br \\ | \\ CO\ OC_2 H_5 \end{matrix} + 2H_2 O =$$

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . OH + C_2 H_6 O + CO_2 + HBr.$$

Acetopropylalcohol.

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 OH.$$

Kocht man ein Gemisch von 20 Gramme Bromäthylacetessigester, 5 Gramme conc. Salzsäure und 20 Gramme Wasser etwa 2 Stunden am Rückflusskühler, so löst sich das Oel nach und nach auf, unter Bildung einer grünlich gefärbten Flüssigkeit. Um das Produkt dieser Reaktion zu isoliren, wird die Lösung mit festem kohlensaurem Kali gesättigt, und das dabei sich ausscheidende Oel mehrmals mit Aether ex-

trahirt. Nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kali und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt der rohe Acetopropylalcohol [1]) als dunkelbraun gefärbtes Oel, welches man durch Destillation nicht reinigen kann.

Die Reinigung dieses Alcohols bietet nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Als beste Reinigungsmethode stellte sich folgende heraus:

Schüttelt man den rohen Alcohol mit etwa der fünffachen Menge Wasser, so löst es sich darin fast klar auf, und diese Lösung kann durch Filtriren von öligen Beimengungen befreit werden. Schüttelt man jetzt die stark gefärbte Flüssigkeit dreimal mit Aether aus, so werden die Verunreinigungen von dem Aether gelöst, während der grösste Theil des Acetopropylalcohols zurück bleibt.

Um diesen zu gewinnen, sättigt man die wässerige Flüssigkeit mit festem kohlensaurem Kali und extrahirt das abgeschiedene Oel mehrmals mit Aether. Nach dem Trocknen über kohlensaurem Kali und Abdestilliren des Aethers, erhält man ein nur schwach gelblich gefärbtes, dickes Oel, welcher nahezu reiner Acetopropylalcohol ist. Durch Wiederholung dieses Processes wurde schliesslich ein farbloses Oel erhalten, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab.

Berechnet für $C_5H_{10}O_2$	Gefunden:
C = 58 . 82	59 . 57 pCt.
H = 9 . 81	9 . 83 „

Dieser Ketonalcohol ist sehr unbeständig, wesshalb bei der Analyse keine mit der Theorie sehr gut übereinstimmende Zahlen resultirten. Er ist sehr leicht löslich in Wasser und kann aus der wässerigen Lösung nur schwer durch Extrahiren mit Aether vollständig entzogen werden. Die wäs-

[1]) Die Entstehung dieses Acetopropylalcohols ist der von Lipp (Bericht. XVIII 3275) beobachteten Bildung des Acetobutylalcohols aus Brombutylacetessigester analog.

serige Lösung reduzirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung.

Giebt man zu der wässerigen Lösung essigsaures Phenylhydrazin zu, so scheidet sich die Hydrazinverbindung als gelblich gefärbtes Oel ab.

Ein interessantes Verhalten zeigt dieser Acetopropylalcohol beim Erhitzen.

Unter Abspaltung von Wasser bildet sich ein leicht flüchtiges, ätherisch riechendes Oel, welches ein Anhydrid darstellt und mit dem früher als Acetyltrimethylen beschriebenen Körper identisch ist.

Zersetzung der Säure $C_6H_8O_2$ beim Kochen mit Wasser.

Die Methyldehydrohexoncarbonsäure erleidet beim Kochen mit Wasser eine eigenthümliche Zersetzung, indem sie sich, wie bereits oben erwähnt wurde, in Acetobutylalcohol und Kohlensäure spaltet.

$$C_7H_{10}O_2 + H_2O = C_6H_{12}O_2 + CO_2.$$

Es war daher geboten, zu untersuchen, wie sich die Säure $C_6H_8O_3$ gewonnen durch Verseifung des Produktes der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigester unter gleichen Umständen sich verhalten würde.

Zu diesem Zwecke wurden 10 Gramm der Säure und 50 Gramm Wasser in einem Rundkolben mit Rückflusskühler auf dem Sandbade stark gekocht.

Nach kurzer Zeit fing eine regelmässige Entwicklung von Kohlensäure an, und es entstand eine nur schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche nach sechsstündigem Kochen keine Kohlensäure mehr entwickelt.

Diese Lösung wurde mit einer kleinen Quantität kohlensaurem Kali neutralisirt, und einmal mit Aether extrahirt.

Dabei ging eine geringe Menge eines etwas bräunlichen Oeles in den Aether über, während das Hauptprodukt der Reaktion noch in Lösung blieb.

Um dies zu extrahiren, wurde die wässerige Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali übersättigt und wenigstens zwanzig Mal mit ganz reinem Aether ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wurde dann mit K_2CO_3 getrocknet, filtrirt und der Aether abdestillirt, wobei ein ganz farbloses dickes Oel zurück blieb, welches nach sechsstündigem Stehen über H^2SO_4, im Vacuum die folgenden Zahlen bei der Analyse lieferte:

I. 0.1963 gr. Substanz gaben 0.1714 H^2O und 0.4249 CO_2
II. 0.0736 „ „ „ 0.0643 „ „ 0.1590 „

Gefunden			Berechnet für $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2OH$
I.	II.		
59.04	58.92	pCt. C	58.82 pCt.
9.70	9.71	„ H	9.81 „

Dieser Körper ist der im Vorhergehenden beschriebene γ Acetyl propyl alcohol, entstanden nach folgender Gleichung

$$C_6H_8O_2 + H_2O = C_5H_{10}O_2 + CO_2$$

Die Zersetzung ist der Bildung des δ acetylbutylalcohols aus Methyldehydrohexoncarbonsäure ganz analog.

Allerdings könnte man diese Reaktion in Vergleich mit der von Fittig und Röderer[1]) bemerkten Umlagerung der Trimethylendicarbonsäure (Vinaconsäure) in Carbobutyrolacton ziehen.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO\,OH \\ CO\,OH \end{matrix} = \begin{matrix} O\text{———}O\text{-}C \\ | \qquad\quad | \\ C - CH_2 - C - CO\,OH \\ H_2 \qquad\quad H \end{matrix}$$

, aber wenn man bedenkt, dass zu letzterer Umlagerung die Anwendung von Schwefelsäure nöthig ist, und dass durch diesen Process ein γ Lacton entsteht, so sieht man, dass die Analogie doch nicht vollständig ist.

Man ist daher berechtigt, die früher als Acetyltrimethylen-carbonsäure bekannte Säure als α Methyl β' carboxy

[1]) Annalen 227, 1.

furfuran zu bezeichnen. Ob der Ester, welcher als erstes Produkt der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigester gilt, wirklich einen Trimethylenring enthält, muss man vorläufig als eine offene Frage lassen, aber ich hoffe in kurzer Zeit auch dieses endgültig zu entscheiden.

γ Pentylenglycol.

$$CH_3 . CH\,OH . CH_2 . CH_2 . CH_2\,OH.$$

Der Acetobutylalcohol lässt sich nach Lipp [1]) durch Reduction mittelst Natriumamalgam leicht in das entsprechende δ Hexylen Glycol überführen. Es wahr also sehr wahrscheinlich dass der Acetopropylalcohol sich ebenso verhalten und γ Pentylenglycol geben würde, welches durch Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure ein Dibromid von der Formel $CH_3 . CH_2\,Br . CH_2 . CH_2 . CH_2\,Br$ liefern sollte.

Giebt man zu der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung des Acetopropylalcohols Natriumamalgam, so tritt unter Erwärmung leicht Reduction ein. Um die Reaction zu beschleunigen, erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade, und gibt Natriumamalgam so lange zu, bis eine deutliche Wasserstoffentwicklung bemerkbar ist.

Während der Reduktion scheidet sich immer eine geringe Menge einer harzigen Masse ab, welches durch Filtriren leicht entfernt werden kann. Das schwach gelblich gefärbte Filtrat wird nun mit kohlensaurem Kali gesättigt, und das sich ausscheidende Glycol, welches ziemlich schwer in Aether löslich ist, wiederholt mit Aether extrahirt.

Nach dem Trocknen über kohlensaurem Kali und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Pentylenglycol in nahezu reinem Zustande. Wenn man sehr rasch destillirt, so geht der grösste Theil als ein farbloses Oel zwischen 210° und 220° über. Dabei zersetzt sich aber ein Theil in Wasser und das Anhydrid des Glycols, so dass es sehr schwer war

[1]) Ber. d. d. chem. Gesell. 18, 32 75.

ein Präparat zu bekommen, welches auch nur annähernd stimmende Zahlen bei der Analyse gab. Das beste Resultat wurde mit einem Präparat erhalten, welches vermittelst Durchleiten von trockenem Wasserstoffgas von Anhydrid möglichst befreit wurde.

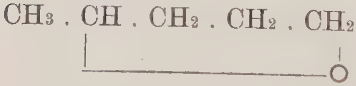
Berechnet für $C_5 H_{12} O_2$		Gefunden
C	57.69	58.07 pCt.
H	11.54	11.21 ,,

Das γ Pentylenglycol bildet ein farbloses, geruchloses Oel von süsslichem Geschmack und ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich.

Erhitzt man diesen Körper einige Zeit über seinen Siedepunkt, so destillirt, neben Wasser, ein leicht flüchtiges, farbloses Oel über, während in der Retorte eine bedeutende Quantität eines hochsiedenden Rückstandes hinterbleibt. Leichter und glatter erfolgt die Wasserabspaltung durch Erhitzen mit 50—60 prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

Das Anhydrid des γ Pentylenglycols bildet ein ätherisch riechendes, bei 78° siedendes Oel, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab.

Berechnet für



		Gefunden
C	69.77	69.45 pCt.
H	11.62	11.55 ,,

Mischt man γ Pentylenglycol mit sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.85) so löst es sich, unter bedeutender Erwärmung leicht auf. Erwärmt man das Gemisch einige Zeit auf 80° so wird allerdings ein Bromderivat gebildet, welches indessen nicht das gewünschte Dibromid, sondern das Monobromhydrin des γ Pentylenglycols darstellt.

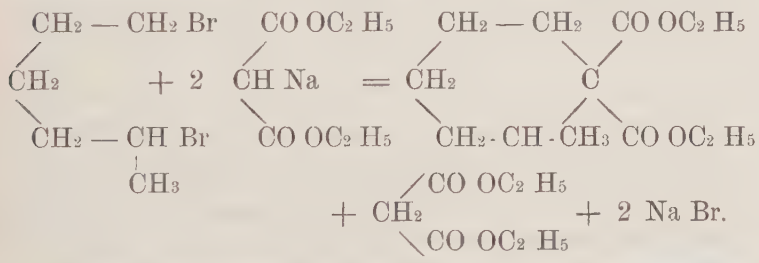
Berechnet für $C_5 H_{11} Br O$.	Gefunden.
Br. 47.90	47.33 pCt.

Etwas bessere Resultate erhält man beim Erhitzen des Pentylenglycols im zugeschmolzenen Rohre sechs Stunden auf 150°, aber auch hier habe ich bis jetzt nur ein Präparat erhalten können, welches 57.8 pCt. von Brom enthält, während die Theorie 69.6 pct. für $C_5 H_{10} Br_2$ verlangt. Weit glatter verläuft die Reaktion, wie später gezeigt wird, bei den von Lipp (loc. cit.) zuerst dargestellten δ Hexylenglycol.

Ueber einige Derivate des Hexamethylens.

Im Vorhergehenden habe ich erwähnt, dass die Methyldehydrohexoncarbonsäure beim Kochen mit Wasser glatt in CO_2 und den Acetobutylalcohol zerfällt. ($CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 OH$).

Dieser Ketonalcohol gibt, wie Lipp (loc. cit.) bereits gezeigt hat, quantitativ den δ Hexylenglycol $CH_3 . CH OH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 OH$. Erhitzt man diesen Körper mit Bromwasserstoffsäure so erhält man das δ Hexylendibromid ($CH_3 . CH Br . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 Br$), welches ein Methyl substituirter Pentamethylen darstellt. Lässt man diesen Körper, nach der Methode von Perkin jun. auf Natriummalonsäureester einwirken, so erhält man leicht den Methylhexamethylendicarbonsäureester (2 . 1 . 1) nach der Gleichung



Dieser Aether gibt bei der Verseifung die entsprechende Säure, welche beim Erhitzen auf 200° glatt in Methylhexamethylenmonocarbonsäure (2 . 1) und CO_2 zerfällt. Diese Letztere kann auch als Hexahydroorthotoluylsäure aufgefasst werden, und es wäre durch Ueberführung in den letzt-

genannten Körper endgültig die Constitution des ersteren festzustellen. Indessen ist es mir weder gelungen, die Hexahydrotoluylsäure aus der gewöhnlichen o-Toluylsäure darzustellen, noch die Methylhexamethylencarbonsäure in letztere umzuwandeln.

Im folgenden habe ich die experimentellen Details dieser Versuche kurz zusammengefasst.

δ Hexylendibromid.

Es empfiehlt sich den δ Hexylenglycol, welcher als Ausgangsmaterial dient, nicht nach der von Lipp ausgearbeiteten Methode vermittelst des ω Brompropylacetessigesters[1]) darzustellen, sondern durch Kochen mit Wasser die Methylidehydrohexoncarbonsäure in Acetobutylalcohol überzuführen, und letzteren direkt, ohne zu isoliren, mit Natriumamalgam zu reduziren.

Je 10 Gramme von dem reinen δ Hexylenglycol mit 30 Gr. rauchender Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.85) wurden sechs Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 150° bis 160° erhitzt. Beim Eröffnen zeigt sich kein Druck. Die, vor dem Erhitzen, klare Lösung hatte sich in zwei Schichten getheilt. Der Inhalt der Röhren wurde in Eiswasser gegossen wobei sich ein dunkelbraun gefärbtes, schweres Oel zu Boden setzte. Das ganze wurde mehrmals mit Aether extrahirt, die Aetherische Lösung über $CaCl_2$ getrocknet, und der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt ein fast schwarz gefärbtes Oel, welches der fraktionirten Destillation unterworfen wurde. Bei 30 mm Druck ging das Meiste zwischen 145° und 165° über. Dieser Theil wurde mehrmals fraktionirt, wobei schliesslich ein hellgelbes Oel hinterbleibt, welches bei 155° 157°, 30 mm Druck siedet. Dieses Oel wurde nun eine Woche über Aetzkali stehen gelassen, und dann analysirt. Es gelang aber nur annähernd mit der Theorie übereinstimmende Zahlen zu er-

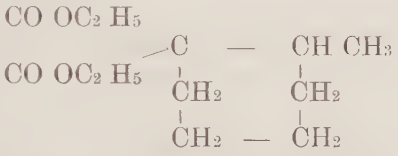
[1]) Ber. 18. 3275.

halten, da die bei der Destillation stets auftretende Bromwasserstoffsäure beweist, dass ein kleiner Theil unter H Br. abspaltung in Hexylenmonobromid übergeht.

Berechnet für $C_6 H_{12} Br_2$	Gefunden
Br 65.07	62.32 pCt.

Das δ Hexylendibromid ist ein hellgelbes Oel, von fruchtähnlichem Geruch, welches sich beim Stehen an der Luft dunkel färbt.

Methylhexamethylendicarbonsäureester.



Um diesen Körper darzustellen wurden zu einer abgekühlten Lösung von 6.4 Gram Natrium in 70 Gr. absolutem Alcohol ein Gemisch von 45 Gr. Malonsäureester und 34 Gr. δ Hexylendibromid zugegeben. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung von Bromnatrium, und nach sechsstündigem Kochen reagirte eine herausgenommene Probe neutral, ein Zeichen, dass die Reaktion zu Ende war.

Um das Produkt zu isoliren, wurde Wasser zugegeben, und das dadurch abgeschiedene Oel vermittelst dreimaligem Extrahiren mit Aether von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Die ätherische Lösung wurde dann mit Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure gewaschen, mit Chlorcalium getrocknet, filtrirt und der Aether abdestillirt.

Auf diese Weise wurden 56 Gramm eines nahezu farblosen Oeles erhalten, welches im luftverdünnten Raume (160 ^{mm}) destillirt wurde. Unterhalb 120 ^{0} ging sehr wenig über, dann stieg der Thermometer rasch bis 160 ^{0}, zwischen welcher Temperatur und 260 ^{0} etwa 39 Gramm übergingen.

Es blieb ein beträchtlicher Theil zurück, welcher der Gegenstand einer späteren Untersuchung sein soll.

Zunächst wurde die bei 160 ^{mm} zwischen 160° und 260° destillirende Fraktion sehr vorsichtig bei gewöhnlichem Drucke mehrmals destillirt, und gelang es schliesslich ein bei 260° bis 262° (760 m m) siedendes Oel zu erhalten, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0.1831 Gramm Substanz gaben 0.1476 H_2O und 0.4304 CO_2.

Berechnet für $C_{13}H_{22}O_4$.	Gefunden:
C. 64.46	64.11 C. pCt.
H. 9.09	8.96 H. „
O. 26.44	26.93 O. „

Dieser Körper war also Methylhexamethylendicarbonsäureester, (2.11), welches ein dickes, unangenehm riechendes, in einer Kältemischung nicht zum erstarren zu bringendes Oel darstellt. Es siedet bei 760 ^{mm}, ganz unzersetzt bei 260° bis 262°.

Methylhexamethylendicarbonsäure.

Um diese Säure zu erhalten, wurden 15 Gramm reinem Aethylester mit einer Lösung von 10 Gramm Aetzkali in 50 Gramm Methylalcohol zehn Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei Verseifung leicht und vollständig eintritt.

Nach vollendeter Operation wurde der Methylalcohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und nochmals, um jede Spur von Methylalcohol zu entfernen, eingedampft. Dann wurde nochmals mit Wasser versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zehn Mal mit ganz reinem Aether extrahirt.

Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers, hinterblieb die rohe Hexamethylendicarbonsäure als schwach gelblich gefärbter Syrup, welcher nach dreitägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zum grössten Theil erstarrte.

Zur Reinigung wurde diese Säure auf einen Thonteller gebracht, einige Tage stehen gelassen, und dann in möglichst wenig Wasser bei 70° gelöst.

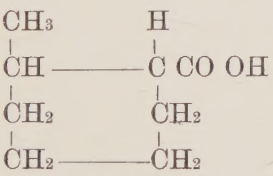
Beim Stehen krystallisirt aus dieser Lösung die reine Säure in farblosen, warzigen Aggregaten, die von der Mutterlauge durch Filtriren getrennt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

I. 0.1995 Gramm Substanz gaben 0.1377 H_2O mal 0.4246 CO_2.
II. 0.1772 „ „ „ 0.1217 „ „ 0.3770 „

Berechnet für $C_9H_{14}O_4$.	Gefunden: I.	II.
58.06 C.	58.04	58.02 pCt.
7.53 H.	7.67	7.63 „
34.41 O.	34.29	34.35 „

Die Methylhexamethylendicarbonsäure bildet harte, farblose Krystalle, die bei 147° unter Zersetzung und Entwicklung von Kohlensäure schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Alcohol und warmem Wasser, schwerer löslich in kaltem Wasser.

Methylhexamethylencarbonsäure (2.1).



Methylhexamethylendicarbonsäure (2.1.1) zersetzt sich einige Grade oberhalb ihres Schmelzpunktes ganz glatt in Methylhexamethylenmonocarbonsäure und Kohlendioxyd nach folgender Gleichung:

$$C_9H_{14}O_4 = C_8H_{14}O_2 + CO_2.$$

Um diese Monocarbonsäure zu erhalten, wurde die nahezu reine Dicarbonsäure so lange auf 200° in einer kleinen Retorte erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung gänzlich

aufhört. Das so gewonnene Produkt wurde dann fraktionirt, wobei schon bei der ersten Destillation fast alles zwischen 230° bis 240° überging, allein da das so gewonnene Oel in Alkalien nicht vollständig löslich war, wurde dasselbe mit einem Ueberschuss von Sodalösung versetzt, und durch Schütteln mit Aether von neutralen Substanzen befreit Die alkalische Lösung wurde dann mit Schwefelsäure angesäuert und die sich abscheidende Säure zweimal mit Aether extrahirt.

Nach dem Trocknen über Chlorcalcium, und Abdestilliren des Aethers wurde nach mehrmaligen Fraktionen die Säure als ein farbloses, bei 235° bis 236° siedendes Oel erhalten, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

I. 6.2156 Substanz gaben 0.5320 CO_2 und 0.1892 H_2O.
II. 0.1814 „ „ 0.4483 „ „ 0.1599 „

Berechnet für $C_8H_{14}O_2$.	Gefunden: I.	II.
67.61 C.	67.25	67.34 pCt.
9.86 H.	9.75	9.79 „
22.53 O.	23.00	22.87 „

Weitere Untersuchungen über die im letzten Theile beschriebenen Substanzen sind im Gange.